

⑫ 公開特許公報(A) 平3-183605

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月9日

C 01 B 25/32
A 61 K 6/033
A 61 L 27/00
B 02 C 17/16
C 01 B 25/38

B 7508-4G
7019-4C
J 6971-4C
B 9042-4D
Z 9042-4D
7508-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 リン酸四カルシウムの製造方法

⑯ 特 願 平1-319176

⑰ 出 願 平1(1989)12月8日

⑱ 発 明 者 諏 訪 佳 子 愛知県名古屋市港区築三町2丁目41番地 共立窯業原料株式会社内

⑲ 発 明 者 福 井 武 久 愛知県名古屋市熱田区四番1丁目16番15号 荘苑熱田50G

⑳ 出 願 人 共立窯業原料株式会社 愛知県名古屋市港区築三町2丁目41番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中島 三千雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

リン酸四カルシウムの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) リン酸水素カルシウム若しくはその二水和物

またはピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムとを、カルシウムとリンのモル比が2となるように配合して、水を混合媒体とする湿式粉砕混合を行なった後、得られた混合粉末を焼成することを特徴とするリン酸四カルシウムの製造方法。

(2) 前記湿式粉砕混合が、粉砕タンク内に多数の粉砕ボールを収容し、それら粉砕ボールを攪拌手段にて強制的に攪拌せしめることにより、原料スラリーの該粉砕ボールによる攪拌粉砕を行なう粉砕機を用いて実施される請求項(1)記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、リン酸四カルシウムの改善された製

造方法に係り、特に、リン酸四カルシウム(TeCP): $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}$ を、比較的簡単に、しかも多量に製造することの出来る方法に関するものである。

(背景技術)

近年、オルトリン酸カルシウム系化合物は、その単独若しくは適当な組合せを用いることによって、水中または水溶液中で水和反応により凝結硬化し、最終的には、より安定なアバタイトに転化するものであるところから、それらを歯科用セメント材や骨結合材として用いれば、組織を傷付けることなく、自己歯または自己骨に転化する特徴があり、注目を受けている。なかでも、TeCPをベースとするリン酸カルシウム系セメントは、TeCPと他のリン酸カルシウム化合物とによって、pHの急激な変化等を抑えて、組織に刺激を与えることなく、最終的には、歯と同じアバタイトに転化するという点において、これまで歯科用セメントとして用いられてきたセメント類とは本質的に異なる特徴を有している。

ところで、この有用なT e C Pの合成に関しては、これまでに、若干の文献や特許(特開昭61-270249号公報、特開昭62-275007号公報、特開平1-96006号公報等)が見出されるが、基本的には、他のリン酸カルシウム化合物とは異なり、その合成は、それ程簡単ではなく、機械的摩擦と高温下での長時間若しくは繰返し加熱を必要とするように思われ、従って多量生産が難しいものであった。

例えば、公知の合成法の一つによれば、リン酸水素カルシウム： CaHPO_4 、若しくはその二水和物： $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ またはピロリン酸カルシウム： $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ と炭酸カルシウム： CaCO_3 を、 Ca/P (モル)比が2となるように秤量し、ライカイ機等で乾式粉碎混合した後、得られた混合物を白金のつばを用いて1500℃で焼成せしめ、その際、2～3回炉から取り出して粉碎を行ない、合計24時間の焼成を行なうことによって、目的とするT e C Pを得ているのである。

して、水を混合媒体とする湿式粉碎混合を行なった後、得られた混合粉末を焼成することとを特徴とするリン酸四カルシウムの製造方法を、その要旨とするものである。

また、かかる本発明に従うT e C Pの製造方法において、湿式粉碎混合操作は、粉碎タンク内に多数の粉碎ボールを収容し、それら粉碎ボールを攪拌手段にて強制的に機械的に攪拌せしめることにより、原料スラリーの該粉碎ボールによる攪拌粉碎を行なうようにした粉碎機を用いて、実施されることが望ましく、このような湿式媒体攪拌粉碎手法の採用によって、リン酸水素カルシウム若しくはその二水和物またはピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムとのメカノケミカル的な粉碎混合が実現され、以て混合時間の短縮が図られ得ることは勿論、生成物(T e C P)中の Ca/P 組成比が容易に2.0に維持され得、単一相のT e C Pを有利に得ることが出来るのである。

(具体的構成)

ところで、かかる本発明に用いられるT e C P

しかしながら、このような合成法では、ライカイ機等での長時間粉碎や白金のつばの使用、焼成途中での粉碎の必要性等、非常に手間のかかる合成法となり、大量生産には向かず、また焼成途中での粉碎を行なわなければ、単一相のT e C Pが得られ難い等の問題を内在するものであった。

(解決課題)

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景として為されたものであって、その課題とするところは、大量に均一なT e C Pの製造を工業的に可能ならしめる手法を提供することとあり、またアパタイト(HAp): $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ や酸化カルシウム： CaO の生成を抑制して、T e C P単一相を得ることの出来る製造手法を提供することにある。

(解決手段)

そして、本発明は、かかる課題解決のために、リン酸水素カルシウム若しくはその二水和物またはピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムとを、カルシウムとリンのモル比が2となるように配合

製造原料は、従来と同様に、(A)リン酸水素カルシウム： CaHPO_4 、若しくはその二水和物： $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ またはピロリン酸カルシウム： $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ と、(B)炭酸カルシウム： CaCO_3 との組合せであり、そしてそれらA成分及びB成分が、粉末形態において、カルシウム(Ca)とリン(P)のモル比が2となるように秤量、配合せしめられることとなる。

本発明は、このようなA成分とB成分とからなる原料配合物を、従来の如く乾式粉碎混合するものではなく、水を混合媒体とする湿式粉碎混合、換言すれば原料粉末を、水性スラリー状態において粉碎しつつ、混合せしめる手法を適用して、均一な混合を図り、原料成分間の反応をメカノケミカル的に進行せしめるものである。

このような本発明に従う湿式粉碎混合は、公知の各種の粉碎機を用いて実施され得、例えばボールミルや振動ミルを用いることが可能であるが、特に本発明にあっては、湿式媒体攪拌粉碎方式の粉碎機が有利に用いられる。

図1は、湿式媒体攪拌粉碎方式の粉碎機は、例えば、第1図や第2図に示されるように、粉碎タンク2内に多数の粉碎ボール(粉碎メディア)4を収容し、そして該粉碎タンク2内に原料スラリー6を供給した状態において、それら粉碎ボール4を適当な攪拌手段8にて強制的に機械的に攪拌せしめることにより、原料スラリー6に該粉碎ボール4による攪拌粉碎作用を施し、以て均一な混合を達成する構造のものである。要するに、粉碎タンク2内に収容された粉碎ボール4が、攪拌手段8に設けられたアーム10やピン12の回転によって攪拌流動せしめられることにより、それら粉碎ボール4、4間において、原料スラリー6が微細に粉碎せしめられつつ混合されるようになるのである。なお、その際、原料スラリー6は、必要に応じて、ポンプ等の循環機構によって循環せしめられ得る他、例示の如きパッチ式の他に、連続的な粉碎混合を行なう連続式の処理も適宜に採用され得るものである。

そして、このような湿式媒体攪拌粉碎方式の粉

砕機を用いて、原料スラリーの粉碎混合を行なうことにより、混合時間が著しく短縮され得、また粉碎メディア、粉碎容器からの不純物の混入が効果的に抑制され得て、T e C P中のCa/P組成比が2.0に有利に保たれ得るのであり、生体用セメント原料として良好なT e C Pを得ることが出来るのである。

なお、本発明に従う湿式粉碎混合操作は、一般に、5～15%程度のスラリー濃度の原料スラリーに対して実施されるものであり、また粉碎温度は、通常、20℃～80℃程度、好ましくは40℃～60℃程度とされることとなる。更に、粉碎時間としては、用いられる粉碎機の種類に応じて、均一な混合を達成するに充分な時間が適宜に決定されるものであって、例えば、前述の如き湿式媒体攪拌粉碎方式の粉碎機を用いた場合にあっては、1時間～数時間程度とされ、またボールミルを用いた場合には、10時間以上の粉碎時間が採用されることとなる。

そして、このような湿式粉碎混合操作の施され

た原料スラリーは、その後、濾過等の適当な固液分離操作によって固形分(混合粉末)が取り出され、更にそれが乾燥せしめられ、更に必要に応じて解砕された後、T e C Pを得るべく焼成に付されることとなるが、本発明に従って得られる原料混合物は、原料A、B成分間の反応が効果的に進行せしめられているところから、従来の如き焼成途中の粉碎の必要がなく、それによって、焼成時間の短縮や粉碎の手間が省略される等の特徴を発揮するものである。また、その焼成に際しては、白金るつば等の高価な焼成容器は必要でなく、セラミックス製の焼成容器で充分である。

なお、焼成は、T e C Pの融点よりも低い温度下において、従来と同様にして行なわれるものであるが、一般に、1300℃～1550℃の温度で5～20時間行なわれることが望ましい。

(実施例)

以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等

の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。

また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

なお、以下の実施例中の部及び百分率は、特に断わりのない限り、何れも、重量基準によって示されるものである。

実施例 1

リン酸水素カルシウム二水和物粉末(市販品)の172.09部と炭酸カルシウム粉末(市販品)の100.09部に水を加え、12%の水性スラリーとし、これを、湿式媒体攪拌粉碎機により、3時間湿式粉碎混合せしめた。なお、湿式媒体攪拌粉碎機としては、第2図の如き構造の粉碎機(ホソカワミクロン株式会社製アクアマイザー)を用い、また粉碎ボールとしてはジルコニアボールを用いた。次いで、この湿式粉碎混合の施された水

水性スラリーから、濾過によって、混合粉末を取り出し、80℃で乾燥した後、1350℃～1550℃の温度と5～20時間の各種条件下で焼成することにより、目的とするTeCPを合成した。

かくして得られた各種のTeCPについて、粉末X線回折同定(XRD)及び生成TeCP中のCa/P組成比分析を行ない、その結果を、下記第1表にまとめて示した。

実施例 2

市販のリン酸水素カルシウム二水和物を400℃の温度で熱処理して、脱水することにより得られたピロリン酸カルシウム粉末の127.05部と、炭酸カルシウム粉末の100.09部とに、水を加え、12%の水性スラリーとし、実施例1と同様な湿式媒体攪拌粉砕機にて、3時間湿式粉砕混合を行なった。その後、得られた水性スラリーを濾過して、混合粉末を取り出し、80℃で乾燥した後、1550℃で10時間焼成することによって、目的とするTeCPを得た。この得られたTeCPの粉末X線回折同定結果及びCa/P組成比

の後、得られた水性スラリーを濾過して混合粉末を取り出し、80℃で乾燥した後、1550℃で10時間焼成することにより、目的とするTeCPを得た。

この得られたTeCPは、XRDにより単一相を呈することが認められたが、Ca/P組成比において2.0からずれ、粉砕メディアや容器から不純物が混入していることを認めた。

比較例 1

リン酸水素カルシウム二水和物粉末の35.12部と炭酸カルシウム粉末の20.22部とを、ライカイ機を用いて、8時間乾式粉砕混合した。次いで、この得られた混合粉末を1550℃で20時間焼成した結果、下記第1表に示される如く、アパタイト(HAp)や酸化カルシウム(CaO)の共存するTeCPとなり、単一相のTeCPを得ることが出来なかった。

比較例 2

リン酸水素カルシウム二水和物を400℃の熱処理により脱水して得られたピロリン酸カルシ

ウムの結果を、下記第1表に示す。

実施例 3

リン酸水素カルシウム二水和物粉末の105.36部と炭酸カルシウム粉末の60.66部に水を加え、12%の水性スラリーとし、次いでこの水性スラリーを湿式ボールミルにて24時間湿式粉砕混合せしめた。そして、得られた水性スラリーを濾過して混合粉末を取り出し、80℃で乾燥した後、1550℃で10時間焼成することにより、目的とするTeCPを得た。

かくして得られたTeCPは、下記第1表の結果から明らかなように、XRDにより単一相であることを認めたが、粉砕メディア、容器から混入したと考えられる不純物により、Ca/P組成比が2.0から少々ずれてしまうものであった。

実施例 4

リン酸水素カルシウム二水和物粉末の105.36部と炭酸カルシウム粉末の60.66部に水を加え、12%の水性スラリーとし、これを、湿式振動ミルにより、3時間湿式粉砕混合せしめた。そ

う粉末の27.96部と炭酸カルシウム粉末の22.03部を、ライカイ機を用いて、6時間乾式粉砕混合せしめた。次いで、この得られた混合粉末を1550℃で20時間焼成することにより、下記第1表に示される如き、アパタイトや酸化カルシウムの共存するTeCPを得た。

第 1 表

| | | 粉碎方式 | 原 料 | | 焼成条件 | XRD | Ca/P比 |
|-------------|-------|-------|------|-------------------|-------------|--------------|-------|
| | | | A成分 | B成分 | | | |
| 実 施 例 | 1 (a) | 攪拌粉碎 | DCPD | CaCO ₃ | 1350°C×20hr | TeCP | — |
| | 1 (b) | 攪拌粉碎 | DCPD | CaCO ₃ | 1450°C×20hr | TeCP | — |
| | 1 (c) | 攪拌粉碎 | DCPD | CaCO ₃ | 1500°C×20hr | TeCP | 1.97 |
| | 1 (d) | 攪拌粉碎 | DCPD | CaCO ₃ | 1550°C×5hr | TeCP | — |
| | 1 (e) | 攪拌粉碎 | DCPD | CaCO ₃ | 1550°C×10hr | TeCP | 2.04 |
| | 2 | 攪拌粉碎 | CPP | CaCO ₃ | 1550°C×10hr | TeCP | 2.02 |
| | 3 | ボールミル | DCPD | CaCO ₃ | 1550°C×10hr | TeCP | 1.88 |
| | 4 | 振動ミル | DCPD | CaCO ₃ | 1550°C×10hr | TeCP | 1.92 |
| | 比較例 1 | 乾式粉碎 | DCPD | CaCO ₃ | 1550°C×20hr | TeCP+HAp+CaO | 1.98 |
| 比較例 | 2 | 乾式粉碎 | CPP | CaCO ₃ | 1550°C×20hr | TeCP+HAp+CaO | 1.99 |

DCPD=リン酸水素カルシウム二水和物

CPP=ピロリン酸カルシウム

(発明の効果)

以上の説明から明らかなように、本発明手法によれば、アバタイトやCaOの生成が抑制されて、TeCP単一相が有利に実現されるのであり、また大量に均一なTeCPの製造が工業的に可能となったのである。しかも、焼成途中において原料粉末の粉碎の必要がなく、それ故に焼成時間の短縮、更には粉碎の手間を省略することが出来る等の特徴を発揮するものである。

また、本発明において、湿式粉碎混合に湿式媒体攪拌粉碎方式の粉碎機を用いれば、混合時間が著しく短縮され、更に粉碎メディアや容器からの不純物の混入が効果的に抑制され得て、Ca/P組成比を2.0に良好に保持することが出来、生体用セメント原料として良好なTeCPを有利に得ることが出来るのである。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、それぞれ、本発明において好適に用いられる湿式媒体攪拌粉碎機の異なる例を示す説明図である。

2 : 粉碎タンク

4 : 粉碎ボール

6 : 原料スラリー

8 : 攪拌手段

10 : 攪拌アーム

12 : 攪拌ピン

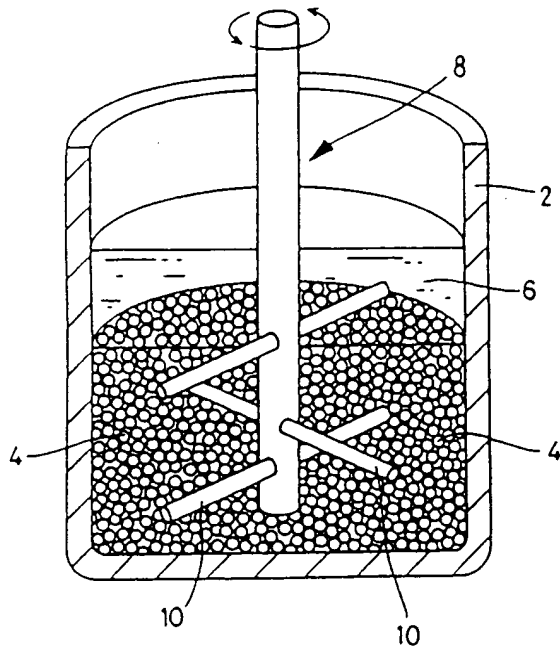
出願人 共立薬業原料株式会社

代理人 弁理士 中島 三千雄

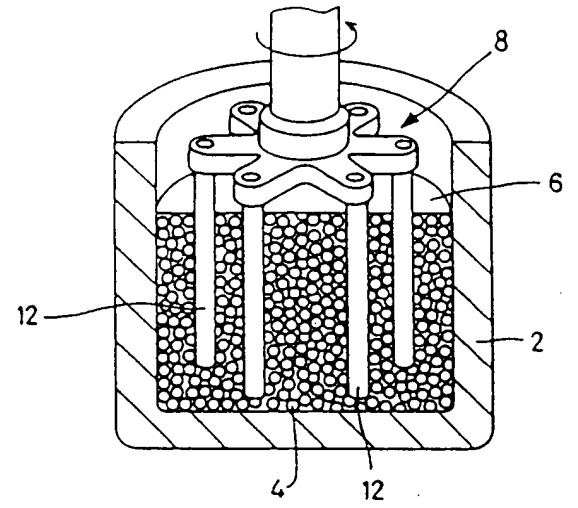
(ほか2名)



第 1 図



第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.